

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25289360

研究課題名(和文) 高効率太陽電池材料の高倍率集光時におけるキャリアの動的ふるまいの解明

研究課題名(英文) Effect of Concentrated Light Irradiation on Hall Mobility of Si and GaAs Substrates for solar cell application

研究代表者

西岡 賢祐 (NISHIOKA, Kensuke)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00377441

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：資源枯渇や環境問題の解決策として超高効率な集光型接合型太陽電池が注目されている。従来の太陽電池よりも高い変換効率が得られるが、未だその値が理論期待値よりも低い事が課題である。本研究では、疑似太陽光を照射しながらSiとGaAsのHall測定を実施し、集光太陽光照射によって光励起キャリアの輸送過程にどのような影響が生じるかを調べた。その結果、SiとGaAsともに集光度増加によってHall移動度が減少し、この減少割合は半導体中の不純物濃度が大きいほど小さかった。集光型太陽電池の変換効率改善には適切な不純物濃度が存在することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We carried out the Hall measurement of Si and GaAs under the concentrated light irradiation to discuss the effect of large amount of carrier generation. The Hall mobility of all samples decreased linearly with increasing the sunlight concentration. It was also found that these decrease could prevent by using a sample with high doping concentration. From the comparison with the numerical calculation, we concluded that the reduction of Hall mobility was due to increase of the two kinds of photo-generated carriers (electron and hole). Calculation of Hall mobility as a function of impurity doping concentration demonstrated that a suitable doping concentration for Si solar cell use was considered to be 10^{16} cm^{-3} under 16-suns concentrated irradiation. On the other hand, the Hall mobility of GaAs did not change even a 16-suns concentration irradiation. It can be explained that the Hall mobility was not affected by large amount of carrier generation due to its high electron mobility.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：集光多接合型太陽電池 変換効率 キャリア輸送 ホール移動度

1. 研究開始当初の背景

近年の日本のエネルギー事情は、その安全保障、化石燃料への依存、温室効果ガスの排出増加など様々な課題を抱えている。特に東日本大震災以降のエネルギー自給率は7%程度と非常に低いのが現状である。これらの問題の解決策として再生可能エネルギーの一つである太陽光の利用が挙げられ、特に高効率な多接合型太陽電池が注目されている[1]。これは、バンドギャップエネルギーの異なる太陽電池を複数積み重ねることで広範囲の太陽光エネルギーを有効的に吸収できるためである。また、レンズや反射鏡などを用いて太陽光を集光しエネルギー密度を増加させる集光技術の登場で、高コストの問題も解決可能である。しかしながら、集光型多接合太陽電池の変換効率は現状で理論計算値よりも低い。理論的には3接合型太陽電池は集光時に50%を超えると予想されているが、実測値は約40%にとどまっている。この原因について、太陽電池動作中の温度上昇によるバンドギャップエネルギー縮小に起因すると一般的に考えられているが、詳細な議論は未だ行われていない。

2. 研究の目的

上記問題に対して、太陽光吸収によって形成された光励起キャリアの輸送過程に着目した。つまり、集光型多接合太陽電池の実測値が理論値よりも低い原因として集光照射によって発生したキャリアが効率よく収集できていない可能性である。光励起キャリアの輸送過程を支配する物性パラメータとしてキャリア移動度があるが、これを測定する一般的な手法はHall測定である。ただし、太陽電池基本構造であるp-n接合を直接測定することは困難で、接合界面に存在する内部電界の考慮も必要となる。

本研究では、疑似太陽光照射が可能なHall測定システムを新たに構築し、物性値が既知であるSiおよびGaAs基板を用いて集光照射時の移動度や光励起キャリア密度の変化を測定し、集光型多接合太陽電池の変換効率低下の原因解明に必要なキャリア散乱過程への影響を議論した。

3. 研究の方法

本研究で用いた試料は、物性値が既知であるCzochralski成長Siと多接合型太陽電池材料として用いられているVertical Gradient Freezing成長GaAsである。表1に各試料の詳細を示すように、Siは4種類、GaAsは2種類の異なるキャリア濃度をもつ試料を用意した。Hall測定を行うためのオーミック電極は、試料の四隅に以下のように作製した。まず、アセトンに10分間浸すことで脱脂し、Siに関しては脱脂後に10%に希釈したフッ酸に40秒間浸してエッチングすることで試料表面の自然酸化膜を除去した。次に試料にマスクを被せてSiとGaAs基板にAlとAgをそ

れぞれ真空蒸着させ、*n*-Siは300°Cで20分間、*p*-Siは600°Cで5分間の熱処理を実施し、GaAsに関しても400°Cで30分間の熱処理を実施した。

表1 試料詳細

Sample	膜厚 [μm]	比抵抗 [Ω·cm]	不純物濃度 [cm ⁻³]
<i>n</i> -Si-1	634	22.6	0.20×10 ¹⁵
<i>n</i> -Si2	310	1.1	4.20×10 ¹⁵
<i>p</i> -Si-1	635	21.2	0.61×10 ¹⁵
<i>p</i> -Si-2	629	3.8	3.62×10 ¹⁵
<i>n</i> -GaAs	358	0.0024	0.95×10 ¹⁸
<i>p</i> -GaAs	356	0.0073	8.80×10 ¹⁸

本研究では、光照射光源として朝日分光株式会社製のソーラーシミュレーターHAL-320を採用した。同機は高出力キセノンランプを用いておりAir Mass (AM) 1.5Gのスペクトルを再現でき、連続可変NDフィルターを内蔵しており照射強度を30～100%の範囲で連続的に調節することが可能である。一方、本研究で用いたHall測定装置(東陽テクニカ社製ResiTest 8310)の電磁石部分には光照射用の穴が設けてあり、その穴に挿入可能な特注の光ファイバーを用意して挿入した。光量チェッカーで照射光量を確認しながら出力を調整したところ、ファイバー出射口から試料表面までの距離が61.5mmかつキセノンランプ出力57%、透過フィルター10%の条件で1.0 sun (= 100 mW/cm², AM1.5G)を実現できた。照射距離、出力および透過フィルターを変化させることで1～16 sunsまでの集光照射が可能な条件を確立した。

集光照射により試料温度が上昇するため、16 sunsの光を試料に照射した場合の試料温度変化を測定した。その結果、1時間の集光照射で試料温度が9.8 K上昇した。試料は冷凍機のコールドフィンガー上に設置しているため、冷凍機による温度制御が可能である。その状態では試料温度を0.8 Kに抑えることができた。試料温度が上昇すると、それに伴って格子散乱因子も増加し、測定される移動度は減少するため[2]、試料温度を一定に保って測定を行うことは不可欠である。そこで、本研究では冷凍機を作動させて温度制御を行った状態で集光照射によるHall測定を実施した。また、光を照射し続けると熱が蓄積する恐れがあるため、測定ごとに15分間のインターバルを設定した。

本研究ではvan der Pauw法を用いてHall測定を行った。試料の端部にオーミック電極を4つ形成する必要があるため、前述した手法により、直径1mmのオーミック電極を試料の四隅に作製した。測定は印加電流と印加磁場を別々に正負反転させながら行い、Hall起電圧を測定した。その時の印加磁場は0.43 Tであった。Hall測定は照射光量を0～16 sunsまで変化させながら行い、その際のHall移動度とキャリア濃度の測定を行った。また、熱の蓄積を防ぐため測定ごとに15分間のイ

インターバルを設け、測定はすべて 300 K でおこなった。

4. 研究成果

図 1 に 300 K における各 Si 試料の Hall 移動度の照射光量依存性を示す。すべての Si 試料において照射光量の増加に伴って Hall 移動度が単調に減少した。*n*-Si-1 と *p*-Si-1 に関しては照射光量が増加するにつれて Hall 電圧が減少し、装置のノイズレベルまで低下してしまったため、16 suns までのデータを取得することができなかった。そのため今回の議論は主に *n*-Si-2 と *p*-Si-2 について議論する。図から、16 suns まで照射可能であった *n*-Si-2 と *p*-Si-2 の 16 suns 照射による Hall 移動度の減少率はそれぞれ 24.6 と 35.7% であった。Si の移動度に影響する主要な散乱は格子散乱とイオン化不純物散乱である [3]。Hall 移動度が減少した原因を明らかにするためにこれらの影響について検討した。まずは試料温度の上昇に伴う格子散乱因子の増加を考える。前述したように本研究では冷凍機を作動させ、温度制御をおこなった状態で Hall 測定を実施した。

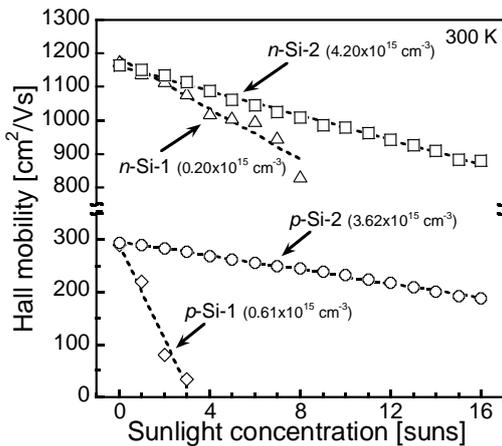


図 1 各 Si 試料の Hall 移動度の照射光量依存性

しかしながら、温度センサーは試料を設置するコールドフィンガーの裏に位置しているため、光が照射される試料側は温度が上昇している可能性がある。前述したように、温度制御を行わずに試料に 16 suns の光を 1 時間照射した際の温度上昇は 9.8 K であった。そこで、測定誤差を考慮して試料温度が 10 K 上昇した際の格子散乱増加による移動度減少率を算出した。計算の結果、試料温度が 10 K 上昇したと仮定した場合の移動度減少率は 4.8% と算出された。これに対して *n*-Si-2 と *p*-Si-2 の Hall 移動度の減少率はそれぞれ 24.6 および 35.7% であったため、今回の Hall 移動度の減少は格子散乱の影響増加では説明できないことがわかった。次にイオン化不純物散乱因子の影響増加について考える。この影響を確認するために電荷中性条件 [2] から 300 K の暗状態における各 Si 試料中不純

物準位のイオン化率を算出した。その結果、すべての Si 試料においてイオン化率がほぼ 100% と算出されたため、光照射を行っても不純物準位のイオン化率はほとんど変化しないことが分かった。つまり、照射光量の変化によるイオン化不純物散乱の影響はほぼ一定であるということである。

以上より、Si の Hall 移動度減少の原因は格子散乱とイオン化不純物散乱のどちらでもないことが分かった。そこで我々は光照射によって 2 種類の光励起キャリアが発生することに注目した。つまり、光照射によって電子と正孔が同時に生成され、支配的な多数キャリアの Hall 移動度に影響を及ぼした可能性である。まず、光励起キャリア濃度 (Δn および Δp) を Hall 係数に基づく式から算出した。一方、2 種類のキャリアが存在する場合の Hall 係数 R_H は、光励起キャリア濃度増加を考慮して以下の式 (1) で与えられる。

$$R_H = \frac{(p_0 + \Delta p)\mu_h^2 - (n_0 + \Delta n)\mu_e^2}{e\{(p_0 + \Delta p)\mu_h + (n_0 + \Delta n)\mu_e\}^2} \quad (1)$$

ただし、 p_0 と n_0 は暗状態時の *p* および *n* 型半導体中のキャリア濃度、 μ_h と μ_e は暗状態時の正孔と電子のキャリア移動度、 e は電荷素量をそれぞれ示している。*n* 型では暗状態時の正孔濃度 p_0 は $p_0 \approx 0$ となり、*p* 型では暗状態時の電子濃度 n_0 は $n_0 \approx 0$ となる。また、光照射によって生成される正孔と電子の濃度は等しいため、*n* および *p* 型ともに $\Delta p = \Delta n$ となる。これらの条件を式 (1) に適用し以下の式 (2) と式 (3) を得る。

$$\Delta n_H = -\frac{\{\Delta n\mu_h + (n_0 + \Delta n)\mu_e\}^2}{\Delta n\mu_h^2 - (n_0 + \Delta n)\mu_e^2} \cdot n_0 \quad (2)$$

$$\Delta p_H = \frac{\{(p_0 + \Delta p)\mu_h + \Delta p\mu_e\}^2}{(p_0 + \Delta p)\mu_h^2 - \Delta p\mu_e^2} \cdot p_0 \quad (3)$$

最終的に式 (2) および (3) を Δn および Δp についてそれぞれ解くことで算出をおこなった。

算出された結果を、照射光量の関数として図 2 に示す。算出された Δn と Δp はどちらも照射光量の増加に伴い増加した。しかし、算出された値は Δn が Δp に比べて一桁ほど大きいものとなった。*n*-Si-2 と *p*-Si-2 は不純物濃度が同程度であり、照射光量も同じであるため、算出される光励起キャリア濃度も同等量であることが期待されたが、異なる値となった。この原因として光励起キャリアが再結合によって消失する割合が異なることが考えられるが、詳細については現在考察中である。

次に光励起キャリア濃度と Hall 移動度 μ_H の関係を求めた。光照射下での Hall 移動度は導電率 σ を用いて $R_H \cdot \sigma$ と表せる。暗状態の場合、*n* 型では電子のみが存在し、*p* 型で

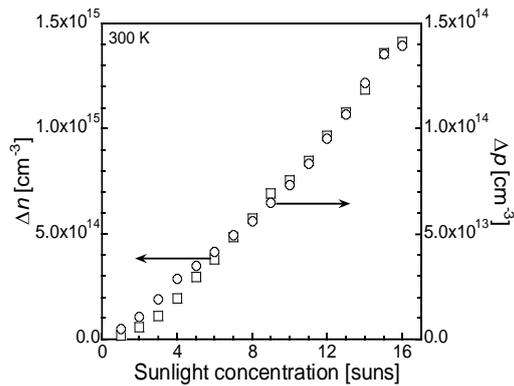


図2 300 Kにおける光励起キャリア濃度の照射光量依存性

は正孔のみが存在するとそれぞれ仮定すると、 n 型では $p_0 \approx 0, \Delta p = \Delta n$ となり、一方の p 型では $n_0 \approx 0, \Delta n = \Delta p$ となるため、結果としてHall 移動度は式(4)および(5)となる。

$$\mu_H^n = \frac{\Delta n \mu_h^2 - (n_0 + \Delta n) \mu_e^2}{\Delta n \mu_h + (n_0 + \Delta n) \mu_e} \quad (4)$$

$$\mu_H^p = \frac{(p_0 + \Delta p) \mu_h^2 - \Delta p \mu_e^2}{(p_0 + \Delta p) \mu_h + \Delta p \mu_e} \quad (5)$$

導出した式(4)および(5)より、不純物濃度をどちらも $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ として μ_H^n と μ_H^p をそれぞれ算出した。図3に n -Siの算出結果を示す。これより、光励起キャリア濃度の増加に伴ってHall 移動度が減少することを確認できた。 p -Siについても同様の傾向が確かめられたため、16 sunsに至る高集光照射においてもHall 移動度の減少原因は2種類の光励起キャリアの増加によるものと結論付けた。

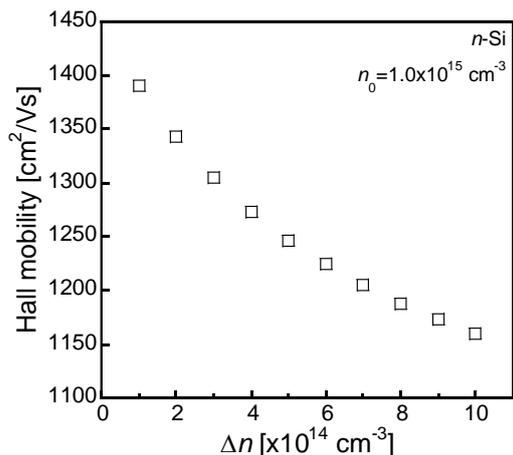


図3 n-type SiにおけるHall 移動度の光励起キャリア濃度依存性

本研究において見いだされた集光照射による影響のもう一つの点として不純物濃度依存性がある。図1の300 Kにおける各Si試料のHall 移動度の照射光量依存性に注目したところ、不純物濃度の高い試料の方が

Hall 移動度減少の傾きが小さいことがわかる。つまり、不純物濃度が高いほどHall 移動度は光照射の影響を受けにくいことが示唆された。そこで、式(4)および(5)を用いて不純物濃度ごとに集光照射によるHall 移動度への影響を確認した。算出結果を図4に示す。ただし、0 sunにおける各不純物濃度のHall 移動度は本研究の実測値ではなく文献値[2]を用いた。算出の結果、不純物濃度が高いほど集光照射による影響は小さくなることが確認できた。ただし、不純物濃度が高すぎると光を照射しない暗状態での移動度そのものが小さくなることを考慮すると、Si太陽電池に適した不純物濃度は n および p 型ともに 10^{16} cm^{-3} であると考えられる。

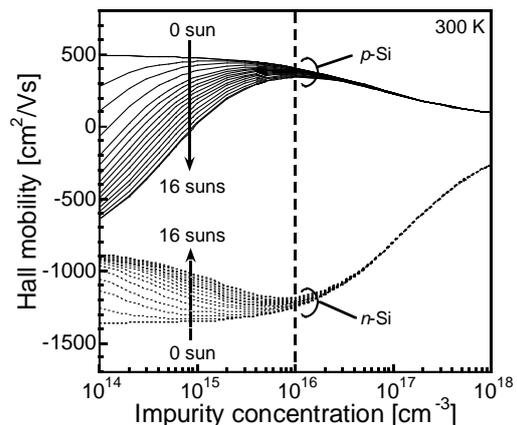


図4 Siにおける0から16 sun照射下でのHall 移動度の不純物濃度依存性

最後に集光照射によるGaAsのHall 移動度変化について述べる。SiではHall 移動度が単調に減少するという結果が得られたが、GaAs試料に関してはそのような傾向は無く、ほとんど変化しなかった。Siでは図4より不純物濃度が 10^{16} cm^{-3} 付近から光照射の影響を受けにくくなることがわかる。このことから、今回本研究で用いたGaAsの不純物濃度が高いため、集光照射の影響を受けにくかったことが考えられる。そこで、Siの結果から算出した光励起キャリア濃度を用いて、300 KにおけるGaAsのHall 移動度減少予想を不純物濃度ごとに算出した。図5にその算出結果を示す。図5から、本研究で用いたGaAsの不純物濃度($10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)では集光照射による影響をほとんど受けないことが説明できた。特に n -GaAsではどの不純物濃度においても集光照射の影響が少なく、これはGaAsの電子移動度が正孔移動度の20倍程度大きいために見かけのHall 移動度が変化しないためであると理解できる。図5からGaAs太陽電池に適した不純物濃度は n 型では 10^{16} cm^{-3} 、 p 型では 10^{17} cm^{-3} であると示唆されるが、今後光照射によって変化すると考えられる不純物濃度の低い試料に対してHall 測定を行い議論する必要がある。

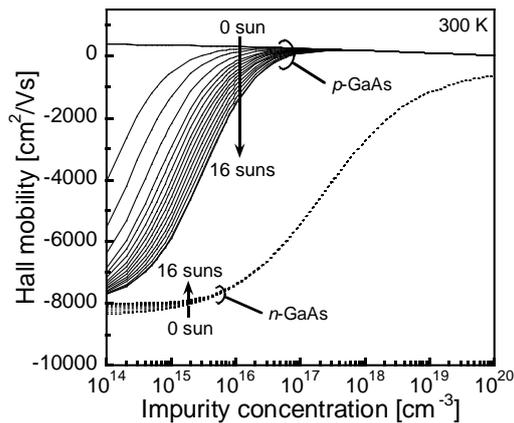


図5 GaAsにおける0から16 sun照射下でのHall移動度の不純物濃度依存性

本研究では、集光度16 sunsまでの集光照射が可能なHall測定システムを構築し、物性値が既知であるSi基板および多接合型太陽電池の材料としてよく用いられているGaAs基板に対してHall測定を適用し、集光照射下でのHall移動度の変化について議論した。

Hall測定の結果、すべてのSi試料でHall移動度が単調に減少するという結果が得られ、この減少は格子散乱とイオン化不純物散乱の影響では説明出来なかった。解析の結果、光照射によって発生する2種類の光励起キャリアの濃度増加によってHall移動度が減少することを確認できた。以上のことから、集光度16 sunsに至る集光照射によるHall移動度減少の原因は2種類の光励起キャリアの増加であると結論づけることができ、前回報告を裏付ける結果となった。また、算出された各照射光量の光励起キャリア濃度を用いて不純物濃度ごとにHall移動度を算出したところ、不純物濃度が高いほど集光照射による影響は小さくなることがわかり、Si太陽電池に適した不純物濃度はnおよびp型ともに 10^{16} cm^{-3} であることが示唆された。

GaAs試料では集光照射下でHall移動度は変化しなかった。Siの結果から算出した光励起キャリア濃度を用いてGaAsのHall移動度を不純物濃度ごとに算出した結果、本研究で用いたGaAs試料は不純物濃度が高いためHall移動度が集光照射により変化しないことを説明できた。さらに、GaAs太陽電池に適した不純物濃度はn型で 10^{16} cm^{-3} 、p型で 10^{17} cm^{-3} であると考えられるが、光照射による変化が得られると考えられるより低不純物濃度の試料に対してHall測定を行う必要がある。

<引用文献>

① A. Goetzberger *et al.*, Sol. Energ. Mat. Sol. C, 74, 2002, 1-11.
 ② S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, NY, 1981) 2nd

ed., pp. 28-39.

③ 小間篤 他共著, シリコンの物性と評価法, 丸善 1987, pp. 48.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① A. Fukuyama, K. Matsuochi, T. Nakamura, H. Takeda, K. Toprasertpong, M. Sugiyama, Y. Nakano, H. Suzuki, T. Ikari, “Investigation of miniband formation and optical properties of strain-balanced InGaAs/GaAsP superlattice structure embedded in p-i-n GaAs solar cells”, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, 56, 2017, 08MC07-1-5. DOI:10.7567/JJAP.56.08MC07
 ② Y. Ota, K. Araki, K.-H. Lee, M. Yamaguchi, and K. Nishioka “Estimation of conversion efficiency for partially static concentrator with III-V on Si solarcell”, AIP Conference Proceedings. 査読有, 1881, 2017, 20010-1-5.

[学会発表] (計33件)

① S. Tategami, K. Takauchi, N. Matsuda, T. Ikari, K. Nishioka, A. Fukuyama, “Evaluation of Hall Mobility in n- and p-Si Substrates under Concentrated Light Irradiation”, Korea-Japan Top University League Workshop on Photovoltaics, 2017.
 ② N. Matsuda, S. Tategami, K. Takauchi, T. Ikari, K. Nishioka, and A. Fukuyama, “Effect of light irradiation on carrier mobility of n- and p-type silicon Substrates for solar cell application”, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition, 2017.
 ③ 高内健二郎, 立神秀弥, 松田真輝, 鈴木秀俊, 西岡賢祐, 碓哲雄, 福山敦彦, “疑似太陽光照射によるSi移動度のドーピング濃度依存性”, 第14回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2017.
 ④ N. Tokuda, S. Tategami, H. Suzuki, T. Ikari, K. Nishioka, A. Fukuyama, “Effect of Light Irradiation on Carrier Mobility of n- and p-Type Si Substrates for Solar Cell Application”, 26th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition, 2016.
 ⑤ 杉本泰士, 相原健人, 福山敦彦, 碓哲雄, “圧電素子光熱分光法による多接合太陽電池に於けるキャリア再結合断面プロファイル”, 第35回超音波エレクトロニク

スの基礎と応用に関するシンポジウム，
2014.

- ⑥杉本泰士，相原健人，藤井宏昌，杉山正和，中野義昭，福山敦彦，碓哲雄，“量子井戸太陽電池におけるキャリアの非発光再結合損失および輸送特性”，第34回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム，2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西岡 賢祐 (NISHIOKA Kensuke)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00377441

(2) 研究分担者

福山 敦彦 (FUKUYAMA Atsuhiko)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：10264368